

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/055245 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C25D
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/004155
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Dezember 2003 (16.12.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 59 362.0 18. Dezember 2002 (18.12.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DE VOGELAERE,

Marc [BE/DE]; Borkumer Strasse 17, 13581 Berlin (DE).  
KÖRTVELYESSY, Daniel [DE/DE]; Hohefeldstrasse  
6, 13467 Berlin (DE). REICHE, Ralph [DE/DE]; Bul-  
genbachweg 15, 13465 Berlin (DE). ANTON, Reiner  
[DE/DE]; Bergahornstrasse 12, 47443 Moers (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

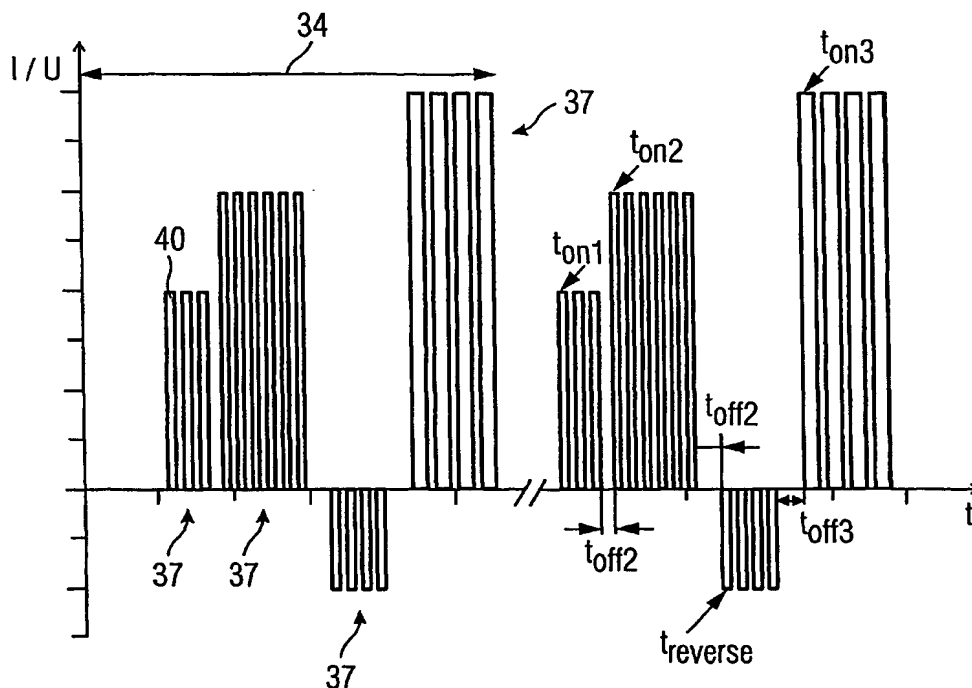
## Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE DEPOSITION OF AN ALLOY ON A SUBSTRATE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ABSCHIEDEN EINER LEGIERUNG AUF EIN SUBSTRAT



(57) Abstract: In previously known electrodeposition methods, alloys can be deposited only badly on a substrate from the components thereof. The inventive method allows an alloy layer to be deposited on a substrate (13) by pulsing the current/voltage used for electrodeposition.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

**(57) Zusammenfassung:** Bisherige elektrolytische Abscheidungsverfahren können keine Legierungen nur schlecht aus den Bestandteilen auf ein Substrat abscheiden. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht das Abscheiden einer Legierungsschicht auf ein Substrat (13) durch das Pulsen des zum elektrolytischen Abscheiden verwendeten Stroms/Spannung.

## Verfahren zum Abscheiden einer Legierung auf ein Substrat

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden einer Legierung auf ein Substrat.

Es sind verschiedene Verfahren bekannt, um Schichten auf einem Substrat aufzubringen. Dies sind z.B. Plasmaspritzen,  
10 galvanische Abscheidung oder Aufdampfverfahren, u.a..

Ein Artikel von G. Devaray im Bulletin of Electrochemistry 8 (8), 1992, pp. 390-392 mit dem Titel „Electro deposited composites- a review on new technologies for aerospace and  
15 other field“ gibt eine Übersicht über Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Schichten.

Die DE 101 13 767 A1 offenbart ein elektrolytisches Plattierungsverfahren.  
20

Die DE 39 43 669 C2 offenbart ein Verfahren und eine Vorrichtung zur elektrolytischen Oberflächenbehandlung, bei dem eine Durchmischung der verwendeten Massenteile zur Beschichtung durch Schwingungsbewegung und/oder Drehbewegung  
25 erfolgt, damit eine gleichmäßige elektrolytische Schicht abgeschieden wird.

Weitere elektrolytische Verfahren zur Beschichtung sind bekannt aus der GB 2 167 446 A, der EP 443 877 A1 sowie aus  
30 dem Artikel von J. Zahavi et al in Plating and Surface Finishing, Jan. 1982, S. 76 ff. „Properties of electrodeposited composite coatings“ bei denen ungelöste Teilchen im Elektrolyten verwendet werden, um diese in der Schicht mitabzuscheiden.

35 In Electrochemical Society Proceedings Vol. 95-18, S. 543 ff. von Sarhadi et al. mit dem Titel „Development of a low

current density electroplating bath ..." ist die Verwendung von Bädern beschrieben, die Kobalt-, Nickel- oder Eisenverbindungen enthalten.

- 5 Die US-PS 6,375,823 B1 beschreibt eine elektrolytische Beschichtungsmethode, bei der eine Ultraschallsonde verwendet wird.

- Die DE 195 45 231 A1 beschreibt ein Verfahren zur  
10 elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten, bei dem ein Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahren verwendet wird. Dies wird jedoch nur angewendet, um Alterungserscheinungen von Abscheidebädern zu verringern.

- 15 Die US 2001/00 54 559 A1 offenbart ein elektrolytisches Beschichtungsverfahren, bei dem gepulste Ströme verwendet werden, um die unerwünschte Entwicklung von Wasserstoff während elektrolytischer Beschichtungen von Metallen zu verhindern.

20

Die DE 196 53 681 C2 offenbart ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von einer reinen Kupferschicht, bei der ein Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahren verwendet wird.

25

Die DE 100 61 186 C1 beschreibt ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung, bei dem periodische Strompulse verwendet werden.

- 30 V. Sova beschreibt in dem Artikel „Electrodeposited composite coatings for protection from high temperature corrosion“ in Trans IMF 1987, 65, 21ff ein elektrolytisches Abscheidungsverfahren, bei dem im Elektrolyten ungelöste Partikel für die aufzubringende Schicht verwendet werden.  
35 Ebenso ist die Anwendung von Pulsströmen beschrieben.

Mit den bekannten Verfahren aufgebraachte Schichten weisen unter den Bedingungen mancher Einsatzzwecke eine schlechte Haftung gegenüber dem Substrat auf. Ausserdem können nur Materialien einer konstanten Zusammensetzung abgeschieden werden.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, die obengenannten Probleme zu überwinden.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Abscheiden einer Legierung auf ein Substrat gemäß Anspruch 1.

Durch die Verwendung von gepulsten Strömen bzw. die Erzeugung von gradierten Schichten wird die Haftung von Schichten auf dem Substrat bzw. die Abscheidungsrate verbessert.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Ansprüchen aufgelistet.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in den Figuren näher erläutert.

Es zeigen:

Figur 1 eine Vorrichtung, um das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen, und

Figur 2 eine Sequenz eines Strom/Spannungspulses, die für ein erfindungsgemässes Verfahren verwendet wird.

Figur 1 zeigt eine Vorrichtung 1 um das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen.

In einem Behälter 4 sind angeordnet ein Elektrolyt 7, eine Elektrode 10 und ein zu beschichtendes Substrat 13.

Das zu beschichtende Substrat 13 ist beispielsweise eine

Brennkammerauskleidung, ein Gehäuseteil oder eine Turbinenschaufel aus einer Nickel-, Kobalt- oder Eisen-basierten Superlegierung einer Gas- oder Dampfturbine, die

aber auch schon eine Schicht auf dem Substrat (MCrAlY) aufweisen kann.

Das Substrat 13 und die Elektrode 10 sind über elektrische Zuleitungen 19 mit einer Strom/Spannungsquelle 16 elektrisch leitend verbunden. Die Strom/Spannungsquelle 16 erzeugt gepulste elektrische Ströme/Spannungen (Fig. 2).

In dem Elektrolyten 7 sind die einzelnen Bestandteile einer Legierung enthalten, die auf das Substrat 13 abgeschieden werden sollen. So enthält der Elektrolyt 7 bspw. einen ersten Bestandteil 28 und einen zweiten Bestandteil 31 einer Legierung.

Durch geeignete Wahl der Prozessparameter (Fig. 2) werden die Bestandteile 28, 31 auf dem Substrat 13 abgeschieden. Ebenso können in der herzustellenden Schicht durch geeignete Wahl der Prozessparameter Gradienten in der chemischen Zusammensetzung erzeugt werden.

Beispielsweise wird auf das Substrat 13 eine Legierung MCrAlY abgeschieden, wobei M für zumindest ein Element der Gruppe Eisen, Kobalt oder Nickel steht. Die Einbringung der Legierungselemente Cr, Al, Y und optional weitere Elemente erfolgt entweder durch Zugabe geeigneter löslicher Salze zum Elektrolyten oder durch Suspendierung von feinkörnigen, unlöslichen Pulvern im galvanischen Bad, die sich als feste Partikel abscheiden. Bspw. mindestens zwei Bestandteile sind bspw. in Form von Salzen im Elektrolyt 7 gelöst.

Durch einen nachfolgenden thermischen Prozess kann die Schicht homogenisiert oder verdichtet werden oder bestimmte Phasen können in der Schicht eingestellt werden.

Eine Ultraschallsonde 22, die im Elektrolyten 7 angeordnet sein kann und durch einen Ultraschallgeber 25 gesteuert wird, verbessert die Hydrodynamik und die Durchmischung der Bestandteile 28, 31 im Bereich des Substrats 13 und beschleunigt den Abscheidungsprozess.

Die Schwingungsfrequenz liegt bspw. oberhalb 1 kHz.

Für zumindest einen, insbesondere für jeden Bestandteil 28, 31 der Legierung wird die Strom/ Spannungshöhe, die Pulsdauer und die Pulspause festgelegt.

5

Figur 2 zeigt eine beispielhafte Aneinanderreihung von Strompulsen (40), die sich wiederholen.

10 Eine Sequenz 34 besteht aus zumindest zwei Blöcken 37. In Figur 2 sind es vier Blöcke 37. Es können aber auch drei, fünf oder mehr Blöcke 37 sein.

Jeder Block 37 besteht aus zumindest einem Strompuls 40. In Figur 2 sind es drei, vier oder sechs Strompulse 40. Es können aber auch zwei, fünf oder mehr als sechs Strompulse 40  
15 pro Block 37 verwendet werden.

Ein Strompuls 40 ist charakterisiert durch seine Dauer  $t_{on}$ , die Höhe  $I_{max}$  und seine Form (Rechteck, Dreieck, ...). Ebenso wichtig als Prozessparameter sind die Pausen zwischen den einzelnen Strompulsen 40 ( $t_{off}$ ) und die Pausen zwischen den  
20 Blöcken 37.

Die Sequenzen können sich ebenfalls mit der Zeit ändern.

Die Sequenz 34 besteht bspw. aus einem ersten Block 37 mit drei Strompulsen 40, zwischen denen wiederum eine Pause  
25 stattfindet. Darauf folgt ein zweiter Block 37, der eine größere oder kleinere Stromhöhe aufweist, da er auf einen anderen Bestandteil 28, 31 abgestimmt ist, und besteht aus sechs Strompulsen 40. Nach einer weiteren Pause folgen vier Strompulse 40 in umgekehrter Richtung, d.h. mit geänderter  
30 Polarität, um eine Korrektur der Legierungszusammensetzung, der Wasserstoff-Desorption oder eine Aktivierung zu erreichen.

Jeder Block 37 kann also eine verschiedene Anzahl von Strompulsen 40, Pulsdauern  $t_{on}$  oder Pulspausen  $t_{off}$  aufweisen.

35

Als Abschluss der Sequenz 34 folgt ein weiterer Block 37 mit vier Strompulsen.

Die Sequenz kann mehrfach wiederholt werden.

- 5 Die Einzelpulszeiten  $t_{on}$  betragen vorzugsweise  
größenordnungsmäßig etwa 1 bis 100 Millisekunden. Die  
zeitliche Dauer des Blocks 37 liegt in der Größenordnung bis  
zu 10 Sekunden, so dass bis zu 5000 Pulse in einem Block 37  
ausgesendet werden.

10

Die Belegung sowohl während der Pulsabfolgen als auch in der  
Pausenzeit mit einem geringen Potential (Basisstrom) ist  
optional möglich. Somit wird eine Unterbrechung der  
Elektroabscheidung, die Inhomogenitäten verursachen kann,  
15 vermieden.

- Ein Block 37 ist mit seinen Parametern auf ein Bestandteil  
28, 31 der Legierung abgestimmt, um die beste Abscheidung  
dieses Bestandteils 28, 31 zu erreichen. Diese können in  
20 Einzelversuchen bestimmt werden. Ein optimierter Block 37  
führt zu einer optimierten Abscheidung des auf diesen Block  
37 optimierten Bestandteils, d.h. die Zeitdauer und die Art  
der Abscheidung wird verbessert. Die anderen Bestandteile  
werden ebenfalls noch abgeschieden.

- 25 Diese Optimierung kann für zumindest einen weiteren, bspw.  
alle, Bestandteile 31 der Legierung durchgeführt werden.  
Somit wird die optimierte Zusammensetzung der Bestandteile  
28, 31 erreicht.

- 30 Beispielsweise durch die Dauer der einzelnen Blöcke 37 kann  
der Anteil der Bestandteile 28, 31 in der aufzubringenden  
Schicht festgelegt werden.

- Gradienten können ebenso in der Schicht zu erzeugt werden.  
Dies geschieht dadurch, dass die Dauer des Blocks 37, die  
35 Strom/Spannungshöhe oder die Anzahl der Pulse 40 pro Block,  
der auf einen Bestandteil 28, 31 optimal abgestimmt ist,



7

entsprechend verlängert oder verkürzt wird (d.h. die Sequenz 34 wird verändert).

5 Eine Sequenz 34 kann auch verändert werden, wenn sich z.B. die Abscheidungsrate eines Bestandteils 28, 31 mit der Zeit aufgrund der schon abgeschiedenen Schicht verändert.

Ebenso können weitere Nichtlegierungsbestandteile, wie z.B. Sekundärphasen, in dem Elektrolyten 7 enthalten sein und abgeschieden werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden einer Legierung  
mit zumindest zwei Bestandteilen als Schicht auf ein  
5 Substrat (13),

das in einem Elektrolyt (37) angeordnet ist,  
in dem (37) zumindest zwei Bestandteile (28, 31) der  
Legierung suspendiert und/oder gelöst sind,  
wobei für das elektrolytische Abscheiden wiederholt  
10 mehrere Strom/Spannungspulse (40) verwendet werden,  
die in einer Sequenz (34) zusammengefasst sind,  
wobei die Sequenz (34) aus zumindest zwei verschiedenen  
Blöcken (37) besteht,

wobei ein Block (37) aus zumindest einem Strompuls (40)  
15 besteht, und

wobei ein Block (37) jeweils auf einen Bestandteil (28,  
31) der Legierung abgestimmt ist,  
um die beste Abscheidung des Bestandteils (28, 31) zu  
erreichen.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

25 der Elektrolyt (7) in mechanische Schwingungen versetzt  
wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2,

30 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

eine Ultraschallsonde (22) in dem Elektrolyt (7) betrieben  
wird.

## 4. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

ein zum elektrolytischen Abscheiden verwendeter

5 Strom/Spannungspuls (40) bestimmt ist durch seinen zeitlichen Verlauf,

der insbesondere eine Rechteck- oder Dreiecksform aufweist.

10

## 5. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

zum elektrolytischen Abscheiden ein Strom/Spannungspuls

15 (40) verwendet wird,

wobei sowohl positive als auch negative

Strom/Spannungspulse (40) verwendet werden.

## 20 6. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

ein Block (37) bestimmt ist durch eine Anzahl von

Strompulsen (40), Pulsdauer ( $t_{on}$ ), Pulspause ( $t_{off}$ ),

25 Stromhöhe ( $I_{max}$ ) und zeitlichem Verlauf.

## 7. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

30

jeder Block (37) auf jeweils einen Bestandteil (28, 31) der Legierung abgestimmt ist,

um die beste Zusammensetzung der Bestandteile (28, 31) zu erreichen.

35

10

8. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

als eine Legierung eine MCrAlY-Schicht auf ein Substrat  
5 (13) abgeschieden wird,wobei M zumindest ein Element der Gruppe Eisen, Kobalt  
oder Nickel ist.

10 9. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

in einer herzustellenden Legierungsschicht Gradienten in  
der Materialzusammensetzung erzeugt werden.

15

10. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

20 ein Basisstrom den Strompulsen (40) und/oder den Pausen  
überlagert ist.

FIG 1

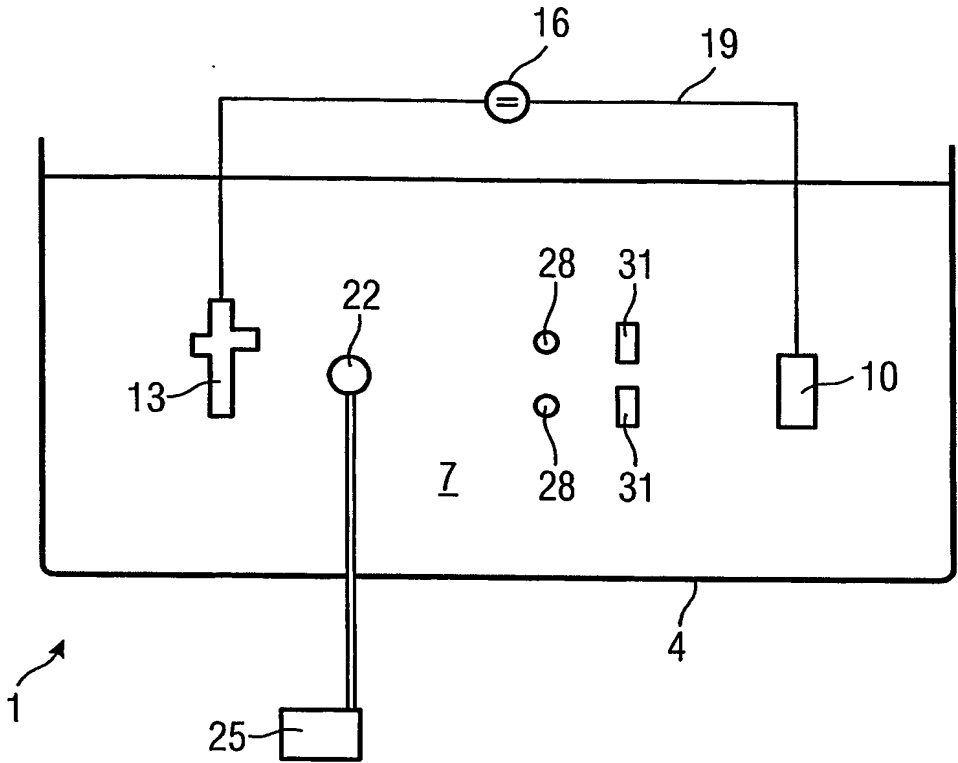


FIG 2

